

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 10 月 21 日 (21.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/089625 A1

- (51) 国際特許分類: B32B 27/28 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005173
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 9 日 (09.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-105897 2003 年 4 月 9 日 (09.04.2003) JP
特願2003-289705 2003 年 8 月 8 日 (08.08.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋インキ製造株式会社 (TOYO INK MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋 2 丁目 3 番 1 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鴨下 深雪 (KAMOSHITA, Miyuki) [JP/JP].
- (74) 代理人: 三好 秀和 (MIYOSHI, Hidekazu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 番 3 号 虎ノ門第一ビル 9 階 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING GAS BARRIER MULTILAYER BODY

(54) 発明の名称: ガスバリア性積層体の製造方法



(57) Abstract: A method for producing a gas barrier multilayer body is disclosed which comprises formation of a multilayer body and heat-treating of the obtained multilayer body in the presence of water. The multilayer body includes

a plastic base, a gas barrier layer made of a gas barrier layer-forming coating material which contains polyvinyl alcohol and ethylene-maleic acid copolymer, and a polymer layer containing a metal compound of a divalent or higher multivalent metal, and the polymer layer is put on top of at least one surface of the gas barrier layer. It is also disclosed a method for producing a gas barrier multilayer body which comprises heat-treating of a plastic base onto which a gas barrier layer-forming coating material containing polyvinyl alcohol and ethylene-maleic acid copolymer is applied directly or via an undercoat layer, and heat-treating of the thus-obtained multilayer body in the presence of water containing a metal compound of a divalent or higher multivalent metal.

(57) 要約: プラスチック基材と、ポリビニルアルコールとエチレン-マレイン酸共重合体とを含有するガスバリア層形成用塗料から形成されるガスバリア層と、2価以上の金属の金属化合物を含有するポリマー層とを含み、前記ポリマー層が前記ガスバリア層の少なくとも一方の面に積層されてなる積層体を作製すること、および、得られた積層体を水の存在下で加熱処理することを含むガスバリア性積層体の製造方法を開示する。さらに、プラスチック基材上に直に、またはアンダーコート層を介してプラスチック基材上に、ポリビニルアルコールとエチレン-マレイン酸共重合体とを含有するガスバリア層形成用塗料を塗布して加熱処理すること、および、得られた積層体を、2価以上の金属の金属化合物を含有する水の存在下で加熱処理することを含むガスバリア性積層体の製造方法を開示する。

明 細 書

ガスバリア性積層体の製造方法

5 技 術 分 野

本発明は、高湿度下においても優れたガスバリア性を有するガスバリア性積層体の製造方法に関する。

背 景 技 術

10 ポリアミドフィルム、ポリエステルフィルム等の熱可塑性樹脂フィルムは、強度、透明性、成形性に優れていることから、包装材料として幅広い用途に使用されている。しかし、これらの熱可塑性樹脂フィルムは酸素等のガス透過性が大きいので、一般食品、レトルト処理食品、化粧品、医療用品、農薬等の包装に使用した場合、長期間保存するうちにフィルムを透過した酸素等のガスにより内容物
15 の変質が生じることがある。

そこで、熱可塑性樹脂の表面にポリ塩化ビニリデン（以下、「P V D C」と略記する。）のエマルジョン等をコーティングし、ガスバリア性の高いP V D C層を形成させた積層フィルムが食品包装等に幅広く使用されてきた。しかし、P V D Cは焼却時に酸性ガス等の物質を発生するため、近年環境への関心が高まるとともに
20 に他材料への移行が強く望まれている。

P V D Cに代わる材料として、ポリビニルアルコール（以下、「P V A」と略記する。）は有毒ガスの発生もなく、低湿度雰囲気下でのガスバリア性も高い点で優れている。しかし、湿度が高くなるにつれて急激にそのガスバリア性が低下するので、水分を含む食品等の包装には用いることができない場合が多い。

25 P V Aの高湿度下でのガスバリア性の低下を改善したポリマーとして、ビニルアルコールとエチレンの共重合体（以下、「E V O H」と略記する。）が知られている。しかし、高湿度でのガスバリア性を実用レベルに維持するためにはエチレ

ンの共重合比をある程度高くする必要がある、このようなポリマーは水に難溶となる。したがって、エチレンの共重合比の高いEVOHを用いてコーティング剤を得るには、有機溶媒または水と有機溶媒の混合溶媒を用いる必要がある、環境問題の観点からも望ましくなく、また有機溶媒の回収工程などを必要とするため
5 コスト高になる。

そこで、水溶性のポリマーからなる液状組成物をフィルムにコートし、高湿度下でも高いガスバリア性を発現させるために、種々な手法が検討されている。文献1（特開平06-220221号公報）、文献2（特開平07-102083号公報）、文献3（特開平07-205379号公報）、文献4（特開平07-26
10 6441号公報）、文献5（特開平08-041218号公報）、文献6（特開平10-237180号公報）および文献7（特開2000-000931号公報）には、PVAとポリアクリル酸またはポリメタクリル酸との混合物を用いる技術が開示されている。

しかし、上記文献1～7に提案される発明では、高度なガスバリア性を発現させるためには高温での加熱処理もしくは長時間の加熱処理が必要であり、製造時に多量のエネルギーを要するため環境への負荷が少なくない。また、高温で熱処理すると、バリア層を構成するPVA等の変色や分解の恐れが生じる他、バリア層を積層しているプラスチックフィルム等の基材に皺が生じたり、カールや収縮などの変形が生じたりして、包装用材料として使用できなくなる。プラスチック
20 基材の劣化を防ぐためには、高温加熱に充分耐え得るような特殊な耐熱性フィルムを基材とする必要があるが、汎用性、経済性の点で難がある。一方、熱処理温度が低いと、非常に長時間処理する必要がある、生産性が低下する。

また、PVAに架橋構造を導入することで、上記PVAフィルムの問題点を解決するための検討がなされている。しかし、一般的に架橋密度の増加と共にPVA
25 Aフィルムの酸素ガスバリア性の湿度依存性は小さくなるが、その反面PVAフィルムが本来有している乾燥条件下での酸素ガスバリア性が低下してしまい、結果として高湿度下での良好な酸素ガスバリア性を得ることは非常に困難である。

なお、一般にポリマー分子を架橋することにより耐水性は向上するが、ガスバリア性は酸素等の比較的小さな分子の侵入や拡散を防ぐ性質であり、単にポリマーを架橋してもガスバリア性が得られるとは限らず、たとえば、エポキシ樹脂やフェノール樹脂などの三次元架橋性ポリマーはガスバリア性を有していない。

- 5 さらに、PVAとマレイン酸系共重合体を用いて、従来よりも低温もしくは短時間の加熱処理でガスバリア性積層体を製造する発明が提案されている（文献8：特開2001-323204号公報、文献9：同2002-020677号公報、文献10：同2002-241671号公報）。

- 10 これらの文献8～10に開示される発明は、文献1～7に開示される発明よりも穏和な条件でガスバリア性積層体を与えるものではある。しかし、得られるガスバリア性に対し、さらなる改良が望まれていた。

発 明 の 開 示

- 15 本発明の第一の側面によれば、プラスチック基材と、ポリビニルアルコールとエチレン-マレイン酸共重合体とを含有するガスバリア層形成用塗料から形成されるガスバリア層と、2価以上の金属の金属化合物を含有するポリマー層とを含み、前記ポリマー層が前記ガスバリア層の少なくとも一方の面に積層されてなる積層体を作製すること、および、得られた積層体を水の存在下で加熱処理することを含むガスバリア性積層体の製造方法が提供される。

- 20 本発明の第二の側面によれば、プラスチック基材上に直に、またはアンダーコート層を介してプラスチック基材上に、ポリビニルアルコールとエチレン-マレイン酸共重合体とを含有するガスバリア層形成用塗料を塗布して加熱処理すること、および、得られた積層体を、2価以上の金属の金属化合物を含有する水の存在下で加熱処理することを含むガスバリア性積層体の製造方法が提供される。

25

図面の簡単な説明

図1は、ガスバリア性積層体の一実施形態を模式的に示す断面図である。

図 2 は、ガスバリア性積層体の別の実施形態を模式的に示す断面図である。

図 3 は、ガスバリア性積層体の別の実施形態を模式的に示す断面図である。

図 4 は、ガスバリア性積層体のさらに別の実施形態を模式的に示す断面図である。

5

発明を実施するための最良の形態

第一の本発明に係るガスバリア性積層体の製造方法は、プラスチック基材とガスバリア層とポリマー層とを含む積層体を作製する工程と、得られた積層体を水の存在下で加熱処理してガスバリア性積層体を得る工程と、を含んでいる。

10 この積層体（あるいは加熱処理後のガスバリア性積層体）10は、たとえば図1に示されるように、プラスチック基材1と、ポリマー層3と、ガスバリア層2とがこの順に積層された構成を有する。または、図2に示されるように、プラスチック基材1と、ガスバリア層2と、ポリマー層3とがこの順に積層された構成であってもよい。つまり、ポリマー層3は、ガスバリア層2の少なくとも一方の面
15 に積層されていればよい。図1に示されるように、ポリマー層3がプラスチック基材1とガスバリア層2との間に位置するときは、このポリマー層3はアンダーコート層（またはUC層31）とも呼ばれ、図2に示されるように、ポリマー層3がガスバリア層2の非基材面上に位置するときは、このポリマー層3はオーバーコート層（またはOC層32）とも呼ばれる。さらに、積層体10は、図3
20 に示されるように、プラスチック基材1と、第1のポリマー層（UC層）31と、ガスバリア層2と、第2のポリマー層（OC層）32とがこの順に積層された構成であってもよい。

後述するように、積層体10においてポリマー層3は、2価以上の金属の金属化合物を含有する層であるが、図3に示されるようにポリマー層がUC層、OC
25 層等として複数設けられる場合は、2価以上の金属の金属化合物はそれらの複数層に含まれていてもよいし、そのうちのいずれか1層に含まれていてもよい。つまり、プラスチック基材1／金属化合物を含むUC層31／ガスバリア層2／金

属化合物を含まないOC層32、または、プラスチック基材1／金属化合物を含まないUC層31／ガスバリア層2／金属化合物を含むOC層32、という構成にすることもできる。

5 第二の本発明に係るガスバリア性積層体の製造方法は、プラスチック基材上に直に、またはUC層を介して、ガスバリア層形成用塗料を塗布し、熱処理してガスバリア層を形成する工程と、得られた積層体を、2価以上の金属の金属化合物を含有する水の存在下で加熱処理してガスバリア性積層体を得る工程と、を含んでいる。この場合の積層体（あるいは加熱処理後のガスバリア性積層体）20の構成は、図4に示すように、プラスチック基材1とガスバリア層2とを含み、ポリマー層3を含まない構成であってもよいし、図1～3に示すように、UC層3
10 (31) および／またはOC層3(32)を含む構成であってもよい。ただし、ポリマー層を含む場合でも、2価以上の金属の金属化合物は、ポリマー層の必須成分ではない（含まれていても構わない）。

第一の本発明における、2価以上の金属の金属化合物を含むポリマー層が必須
15 の構成である積層体10、および、第二の本発明における、2価以上の金属の金属化合物を含むポリマー層が必須の構成ではない積層体20は、上記例示の各構成に、さらに他のプラスチックフィルムあるいは他のポリマー層が積層された構成とすることもできる。たとえば、添付の図面には示されていないが、ガスバリア層等が形成されていない側のプラスチック基材上に、さらに任意のポリマーからなる層が形成されていてもよいし、ガスバリア層とプラスチック基材との間にUC層以外の任意の層が形成されていてもよい。その際、第一の本発明においては、UC層、OC層中の金属化合物(E)がガスバリア層に移行し易いように、UC層、OC層はガスバリア層に直に接していることが好ましい。しかし、金属化合物の浸透、作用を妨げない層であれば、UC層とガスバリア層との間、ガス
20 バリア層とOC層との間にこれを設けることもできる。第二の本発明においても、任意のポリマー層は、処理水中の金属化合物のガスバリア層への浸透、作用を妨げない層であることが好ましい。

積層体 10 または 20 のプラスチック基材 1 としては、熱成形可能な熱可塑性樹脂から押出成形、射出成形、ブロー成形、延伸ブロー成形または絞り成形等の手段で製造されたフィルム状基材の他、ボトル、カップ、トレイ等の各種容器形状を呈する基材を用いることができる。なかでもフィルム状基剤であることが好ましく、透明性に優れるものであることが好ましい。透明性に優れるプラスチック基材を用いてなるガスバリア性積層体で包装材を作ると、包装材の中を外部から見ることができる。

プラスチック基材として未延伸フィルムを用い、これに後述するガスバリア層形成用塗料やUC層形成用塗料（UC用組成物）を塗布して乾燥した後に、延伸
20 処理することもできる。たとえば、乾燥後、テンター式延伸機に供給してフィルムを走行方向と幅方向に同時に延伸（同時2軸延伸）し、熱処理することもできる。あるいは、多段熱ロール等を用いてフィルムの走行方向に延伸を行った後にガスバリア層形成用塗料等を塗布し、乾燥後、テンター式延伸機によって幅方向に延伸（逐次2軸延伸）してもよい。また、走行方向の延伸とテンターでの同時
25 2軸延伸を組み合わせることも可能である。

プラスチック基材を構成する熱可塑性樹脂としては、オレフィン系共重合体、ポリエステル、ポリアミド、スチレン系共重合体、塩化ビニル系共重合体、アク

リル系共重合体、ポリカーボネート等が挙げられ、オレフィン系共重合体、ポリエステル、ポリアミドが好ましい。

オレフィン系共重合体としては、低一、中一あるいは高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、アイオノマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体等；ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート、PET/イソフタレート、ポリエチレンナフタレート等；ポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン6, 6、ナイロン6, 10、メタキシリレンアジパミド等；スチレン系共重合体としては、ポリスチレン、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体（ABS樹脂）等；塩化ビニル系共重合体としては、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等；アクリル系共重合体としては、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート-エチルアクリレート共重合体等、がそれぞれ挙げられる。

これらの熱可塑性樹脂は、単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。

上記熱可塑性樹脂には、所望に応じて顔料、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、滑剤などの添加剤の1種あるいは2種類以上を、樹脂100重量部当りに合計量として0.001～5.0重量部の範囲内で添加することもできる。

本発明により得られるガスバリア性積層体を用いて後述するように包装材料を形成する場合に包装材料としての強度を確保するために、ガスバリア性積層体を構成するプラスチック基材として、各種補強材入りのものを使用することができる。すなわち、ガラス繊維、芳香族ポリアミド繊維、カーボン繊維、パルプ、コットン・リントー等の繊維補強材；カーボンブラック、ホワイトカーボン等の粉末補強材；あるいはガラスフレーク、アルミフレーク等のフレーク状補強材の1種類あるいは2種類以上を、熱可塑性樹脂100重量部当り合計量として2～50重量部の量で配合することができる。

増量の目的で、重質ないし軟質の炭酸カルシウム、雲母、滑石、カオリン、石膏、クレイ、硫酸バリウム、アルミナ粉、シリカ粉、炭酸マグネシウム等の１種類あるいは２種類以上を、熱可塑性樹脂１００重量部当り合計量として５～１０重量部の量で、公知の処方に従って配合することもできる。

- ５ さらに、ガスバリア性の向上を目指して、鱗片状の無機微粉末、たとえば水膨潤性雲母、クレイ等を前記熱可塑性樹脂１００重量部当り合計量として５～１０重量部の量で、公知の処方に従って配合してもよい。

（２）ガスバリア層

- １０ 積層体１０または２０のガスバリア層２（またはＤ）は、ガスバリア層形成用塗料（Ｃ）から形成される。このガスバリア層形成用塗料（Ｃ）は、上記プラスチック基材等に塗布し、ガスバリア性を付与するためのものであり、ＰＶＡ（Ａ）とエチレン－マレイン酸共重合体（以下、「ＥＭＡ」という。）（Ｂ）とを含有するものである。

１５ ＜ＰＶＡ（Ａ）＞

ポリビニルアルコール（Ａ）は、ビニルエステルの重合体（または後述する、ビニルエステルと他のビニル化合物との共重合体）を完全または部分ケン化するなどの公知の方法を用いて得ることができる。

- ２０ ビニルエステルとしては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等が挙げられ、なかでも酢酸ビニルが工業的に最も好ましい。

- ２５ 本発明の効果を損ねない範囲で、ビニルエステルに対し他のビニル化合物（ビニル系モノマー）を共重合することも可能である。他のビニル系モノマーとしては、クロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸およびそのエステル、塩、無水物、アミド、ニトリル類；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸およびその塩；炭素数２～３０の α -オレフィン類；アルキルビニルエーテル類；ビニルピロリドン類などが挙げられる。ガスバ

リア層形成用塗料（C）に含まれるポリマーは水溶性であることが生産上好ましい。したがって、疎水性の共重合成分は、PVA（A）の水溶性を損わない範囲内で含まれていることが好ましい。

5 ビニルエステル（共）重合体のケン化方法としては、公知のアルカリケン化法や酸ケン化法を用いることができ、なかでもメタノール中で水酸化アルカリを使用して加アルコール分解する方法が好ましい。ケン化度は100%に近いほどガスバリア性の観点から好ましく、ケン化度が低すぎるとバリア性能が低下する。ケン化度は通常約95%以上が好ましく、98%以上であることがより好ましい。

10 PVA（A）の平均重合度は50～4000が好ましく、200～3000のものがより好ましい。

<EMA（B）>

15 エチレン-マレイン酸共重合体（B）は、無水マレイン酸とエチレンとを溶液ラジカル重合などの公知の方法で重合することにより得られるものである。また、本発明の目的を損なわない範囲で、他のビニル化合物を少量共重合することも可能である。他のビニル化合物としてはたとえば、アクリル酸メチル、メタアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタアクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル類；ギ酸ビニル、酢酸ビニルなどのビニルエステル類；スチレン、p-スチレンスルホン酸；プロピレン、イソブチレンなどの炭素数3～30のオレフィン類；PVAの水酸基などと反応する反応性基を有する化合物、が挙げられる。

25 EMA（B）中のマレイン酸単位は、10モル%以上であることが好ましく、マレイン酸単位がほぼ等モルであるエチレンと無水マレイン酸との交互共重合体が好ましい。マレイン酸単位が10モル%より少ないと、PVA単位との反応による架橋構造の形成が不十分であり、ガスバリア性が低下する恐れがある。

 EMA（B）の重量平均分子量は、3,000～1,000,000（100万）であることが好ましく、5,000～900,000であることがより好ま

しく、10,000～800,000であることが更に好ましい。

なお、EMA (B) 中のマレイン酸単位は、乾燥状態では隣接カルボキシル基が脱水環化した無水マレイン酸構造となりやすく、湿潤時や水溶液中では開環してマレイン酸構造となる。

5

ガスバリア層形成用塗料 (C) は、上記 PVA (A) と EMA (B) を、(A) : (B) = 90 : 10 ~ 10 : 90 の重量比で含むことが好ましく、70 : 30 ~ 15 : 85 がより好ましく、60 : 40 ~ 20 : 80 がさらに好ましく、50 : 50 ~ 25 : 75 が特に好ましい。相対的に PVA (A) または EMA (B) の
10 いずれかが極端に多いと、水の存在下で加熱処理しても、バリア性向上の効果が小さくなる恐れがある。

PVA (A) と EMA (B) は、それぞれが2種類以上含まれていてもよく、その場合は、それぞれの各合計量が上記重量比となっていればよい。

15 塗料 (C) は、さらに無機層状化合物を含有することもできる。無機層状化合物を含有することにより、ガスバリア層やガスバリア性積層体のガスバリア性をさらに向上させることができる。

ガスバリア性という観点からは、無機層状化合物の含有量が多い方が好ましい。しかし、無機層状化合物は水親和性が強く、吸湿しやすい。また無機層状化合物
20 を含有する塗料は高粘度化しやすいので、塗装性を損ないやすい。さらに、無機層状化合物の含有量が多いと、形成されるガスバリア層やガスバリア性積層体の透明性が低下する恐れもある。

そこで、これらの観点から、無機層状化合物は、PVA (A) と EMA (B) との合計100重量部に対して、1～300重量部であることが好ましく、2～
25 200重量部であることがより好ましく、多くとも100重量部であることがさらに好ましい。

ここでいう無機層状化合物とは、単位結晶層が重なって層状構造を形成する無

機化合物であり、特に溶媒中で膨潤、劈開するものが好ましい。

無機層状化合物の好ましい例としては、モンモリロナイト、パイデライト、サ
ポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、パーミキュライト、フッ素雲母、白雲
母、パラゴナイト、金雲母、黒雲母、レピドライト、マーガライト、クリントナ
5 イト、アナンダイト、緑泥石、ドンバサイト、スドーアイト、クッケアイト、ク
リノクロア、シャモサイト、ニマイト、テトラシリリクマイカ、タルク、パイ
ロフィライト、ナクライト、カオリナイト、ハロイサイト、クリソタイル、ナト
リウムテニオライト、ザンソフィライト、アンチゴライト、ディッカイト、ハイ
ドロタルサイトなどがあり、膨潤性フッ素雲母またはモンモリロナイトが特に好
10 ましい。

これらの無機層状化合物は、天然に産するものであっても、人工的に合成ある
いは変性されたものであってもよく、またそれらをオニウム塩などの有機物で処
理したものであってもよい。

膨潤性フッ素雲母系鉱物は、次式(1)で示されるものであり、白色度の点で
15 最も好ましい。



(式(1)中、Mはナトリウムまたはリチウムを表し、 α 、 β 、 γ 、 a および b
は各々係数を表し、 $0.1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $2 \leq \beta \leq 3.5$ 、 $3 \leq \gamma \leq 4$ 、 $0 \leq a \leq$
20 1 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b = 1$ である。)

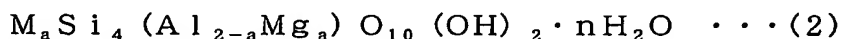
このような膨潤性フッ素雲母系鉱物の製造法としては、たとえば、酸化珪素と
酸化マグネシウムと各種フッ化物とを混合し、その混合物を電気炉あるいはガス
炉中で $1400 \sim 1500^\circ\text{C}$ の温度範囲で完全に熔融し、その冷却過程で反応容
器内にフッ素雲母系鉱物を結晶成長させる、いわゆる熔融法がある。

タルクを出発物質として用い、これにアルカリ金属イオンをインターカレーシ
25 ョンして膨潤性フッ素雲母系鉱物を得る方法もある(特開平2-149415号
公報;その開示内容は引用によりここに援用される。)。この方法では、タルクに
珪フッ化アルカリあるいはフッ化アルカリを混合し、磁性ルツボ内で約 $700 \sim$

1200℃で短時間加熱処理することによって、膨潤性フッ素雲母系鉱物を得ることができる。この際、タルクと混合する珪フッ化アルカリあるいはフッ化アルカリの量は、混合物全体の10～35重量%の範囲とすることが好ましく、この範囲を外れる場合には膨潤性フッ素雲母系鉱物の生成収率が低下するので好ましくない。珪フッ化アルカリまたはフッ化アルカリのアルカリ金属は、ナトリウムあるいはリチウムとすることが好ましい。これらのアルカリ金属は単独で用いてもよいし、併用してもよい。また、アルカリ金属のうち、カリウムの場合には膨潤性フッ素雲母系鉱物が得られないが、ナトリウムあるいはリチウムと併用し、かつ限定された量であれば、膨潤性を調節する目的で用いることも可能である。

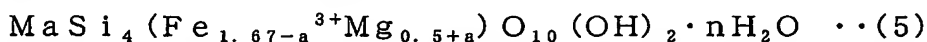
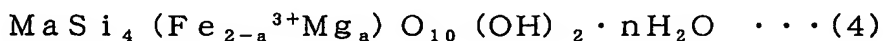
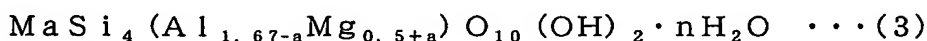
さらに、膨潤性フッ素雲母系鉱物を製造する工程において、アルミナを少量配合し、生成する膨潤性フッ素雲母系鉱物の膨潤性を調整することもできる。

モンモリロナイトは、次式(2)で示されるもので、天然に産出するものを精製することにより得ることができる。



(式(2)中、Mはナトリウムのカチオンを表し、aは0.25～0.60である。また、層間のイオン交換性カチオンと結合している水分子の数は、カチオン種や湿度等の条件に応じて変わりうるので、式中では nH_2O で表す。)

モンモリロナイトには、次式(3)～(5)で表される、マグネシアンモンモリロナイト、鉄モンモリロナイト、鉄マグネシアンモンモリロナイトの同型イオン置換体も存在し、これらを用いてもよい。



(式(3)～(5)中、Mはナトリウムのカチオンを表し、aは0.25～0.60である。)

通常、モンモリロナイトはその層間にナトリウムやカルシウム等のイオン交換性カチオンを有するが、その含有比率は産地によって異なる。なかでも、イオン

交換処理等によって層間のイオン交換性カチオンがナトリウムに置換されたモンモリロナイトを用いることが好ましい。また、水処理により精製したモンモリロナイトを用いることが好ましい。

5 無機層状化合物は、PVA (A) およびEMA (B) に直接混合することもできるが、混合する前に予め液状媒体に膨潤、分散しておくことが好ましい。膨潤、分散用の液状媒体としては、特に限定されないが、たとえば天然の膨潤性粘土鉱物の場合、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトン等が挙げられ、水やメタノール等のアルコール類がより好ましい。

10 塗料 (C) には、さらに、その特性を大きく損わない限りにおいて、熱安定剤、酸化防止剤、強化材、顔料、劣化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、離型剤、滑剤などの1種以上を添加してもよい。

15 熱安定剤、酸化防止剤および劣化防止剤としては、たとえばヒンダードフェノール類、リン化合物、ヒンダードアミン類、イオウ化合物、銅化合物、アルカリ金属のハロゲン化物あるいはこれらの混合物が挙げられる。

20 塗料 (C) の濃度 (すなわち固形分) は、塗装装置や乾燥・加熱装置の仕様によって適宜変更され得るものであるが、あまりに希薄な溶液ではガスバリア性を発現するのに十分な厚みの層をコートすることが困難となり、また、その後の乾燥工程において長時間を要するという問題を生じやすい。他方、塗料 (C) の濃度が高すぎると、均一な塗料を得にくく、塗装性に問題を生じやすい。このような観点から、塗料 (C) の濃度 (固形分) は、一般に、5～50重量%の範囲にすることが好ましい。

25 ガスバリア層2は、上記PVA (A) とEMA (B) とを含有するガスバリア層形成用塗料 (C) を、プラスチック基材1またはUC層31上に塗布し、加熱処理することによって形成される。この加熱により、PVA (A) とEMA (B)

とのエステル化反応、PVA (A) 同士のエーテル化反応などが生じ、耐水性に優れたガスバリア層が得られる。つまり、塗料 (C) を塗布した後、いったん加熱処理することによって、PVA (A) とEMA (B) とのエステル化反応等が生起し、後述する水熱処理により得られる最終のガスバリア層の前駆体ともい

5 べきガスバリア層が形成される。

ガスバリア層2を形成する際の塗料 (C) の好ましい加熱処理条件は、塗料 (C) 中のPVA (A) とEMA (B) との比等によっても影響を受け得るので一概には言えないが、100℃以上300℃以下の温度で行うことが好ましく、120℃以上250℃以下がより好ましく、140℃以上240℃以下がさらに好ましく、

10 160℃以上220℃以下が特に好ましい。

詳しくは、100℃以上140℃未満の温度範囲で90秒以上、または140℃以上180℃未満の温度範囲で1分以上、または180℃以上250℃未満の温度範囲で30秒以上の熱処理を行うことが好ましく；100℃以上140℃未満の温度範囲で2分以上、または140℃以上180℃未満の温度範囲で90秒以上、または180℃以上240℃以上の温度範囲で1分以上の熱処理を行うことがより好ましく；100℃以上140℃未満の温度範囲で4分以上、または140℃以上180℃未満の温度範囲で3分以上、または180℃以上220℃未満の温度範囲で2分程度の熱処理を行うことが特に好ましい。

15

加熱処理の温度が低すぎる、あるいは時間が短すぎると、エステル化反応が不

20 充分となって、ガスバリア層2またはガスバリア性積層体10または20の耐水性が不十分となる恐れがある。一方、加熱処理を300℃を超える温度で行うと、形成されるガスバリア層およびプラスチック基材に変形、皺、熱分解等が生じ、その結果ガスバリア性等の物性低下が引き起こされやすい。

加熱処理時間については、処理時間が長いほど、高温度下でのガスバリア性は

25 向上する傾向にあるが、生産性およびプラスチック基材の熱による変形、劣化等を考慮すると、処理時間は1時間以内であることが好ましく、30分以内である

とより好ましく、20分以内であることが特に好ましい。

ガスバリア層の厚みは、積層体のガスバリア性を充分高めるために、 $0.1\mu\text{m}$ より厚くすることが望ましい。

(3) ポリマー層 (UC層、OC層)

- 5 積層体10 (第一の本発明) のポリマー層3 (またはF) は、2価以上の金属の金属化合物 (E) を含んでいる。この金属化合物 (E) は、前述のように、ポリマー層3としてのUC層 (またはF1)、OC層 (またはF2) のいずれに含まれていてもよく、UC層31、OC層32の両層が形成される場合 (図3参照) は、両層に含まれていてもよいし、いずれか一方の層に含まれていてもよい。また、第二の本発明においては、金属化合物 (E) は、積層体20を処理する水に含まれている (後述)。
- 10

<金属化合物 (E)>

- 金属化合物 (E) は、2価以上の金属の金属化合物 (2価以上の金属化合物ともいう) である。水酸基またはカルボキシル基と反応し得るものであることが好ましい。後述するように、形成されたガスバリア性積層体10または20に水が作用し、ガスバリア層2に移行した金属化合物 (E) が、水酸基またはカルボキシル基と反応することによって、好適に架橋構造を形成するものと考えられる。
- 15
- ここで生じる架橋構造は、イオン結合、共有結合はもちろん、配位的な結合であってもよい。水が作用することによって、金属化合物 (E) がポリマー層 (第一の本発明) または処理水中 (第二の本発明) からガスバリア層に移行することが必要なので、金属化合物 (E) は水親和性に富むことが好ましく、水親和性、すなわち水溶性であることが好ましい。しかし、一般には水難溶性、水不溶性といわれるものであっても、水の作用条件を制御することによって、充分に使用することができる。
- 20

- 25 水酸基またはカルボキシル基と反応し得る金属化合物 (E) としては、2価以上の金属のハロゲン化物、水酸化物、酸化物、炭酸塩、酢酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、硫酸塩、塩酸塩、硝酸塩、または亜硫酸塩 (E1); ジル

コニウム錯塩、ハロゲン化ジルコニウム、無機酸のジルコニウム塩または有機酸のジルコニウム塩（E 2）等が挙げられ、金属化合物（E 1）が好ましい。金属化合物（E 1）のなかでも、2価以上の金属の水酸化物、酸化物、炭酸塩、酢酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、硫酸塩、塩酸塩、または硝酸塩であることが好ましく、水酸化物、炭酸塩、酢酸塩およびリン酸塩からなる群から選ばれた1種以上であることがより好ましく、1種または2種以上の水酸化物または炭酸塩であることが特に好ましい。

2価以上の金属としては、Mg、Ca、Zn、Cu、Co、Fe、Ni、AlまたはZrが好ましく、Mg、Caがより好ましく、Mgがさらに好ましい。

2価以上の金属の金属化合物（E）としては、E 1またはE 2のいずれかの群から選ばれる1種を単独で使用することもできるし、E 1またはE 2のいずれかの群内の2種以上を併用することもできるし、E 1およびE 2の各群から選ばれる各1種以上を併用することもできる。

金属化合物（E 1）についてより具体的には、たとえばMg化合物としては、MgO、Mg(OH)₂、MgSO₄、MgCl₂、MgCO₃、Mg(CH₃COOH)₂、Mg₃(PO₄)₂等が挙げられ、Ca化合物としては、CaO、Ca(OH)₂、CaSO₄、CaCl₂、CaCO₃、Ca(CH₃COOH)₂、Ca₃(PO₄)₂等が挙げられる。

金属化合物（E 2）としては、たとえば、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、4塩化ジルコニウム、臭化ジルコニウム等のハロゲン化ジルコニウム；硫酸ジルコニウム、塩基性硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウムなどの鉱酸のジルコニウム塩；ギ酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、プロピオン酸ジルコニウム、カプリル酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウムなどの有機酸のジルコニウム塩；炭酸ジルコニウムアンモニウム、硫酸ジルコニウムナトリウム、酢酸ジルコニウムアンモニウム、シュウ酸ジルコニウムナトリウム、クエン酸ジルコニウムナトリウム、クエン酸ジルコニウムアンモニウムなどのジルコニウム錯塩が挙げられ、なかでも炭酸ジルコニウムアンモニウムが好ましい。

炭酸ジルコニウムアンモニウムとしては、市販品として、ニューテックス（株）製の「ジルコゾールAC-7」が挙げられる。

第一の本発明において、積層体10のポリマー層3に金属化合物（E）が含有される場合は、 MgO 、 $Mg(OH)_2$ 、 $MgSO_4$ 等の Mg 化合物や、 CaO 、 $Ca(OH)_2$ 、 $CaSO_4$ 等の Ca 化合物が特に好ましい。

第二の本発明において、積層体20を加熱処理する水に金属化合物（E）が含有される場合は、 $Mg(OH)_2$ 、 $MgCO_3$ 、 $Mg(CH_3COOH)_2$ 、 $Mg_3(PO_4)_2$ 等の Mg 化合物や、 $Ca(OH)_2$ 、 $CaCO_3$ 、 $Ca(CH_3COOH)_2$ 、 $Ca_3(PO_4)_2$ 等の Ca 化合物が特に好ましく、 $Mg(OH)_2$ 、 $MgCO_3$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $CaCO_3$ がさらに好ましい。積層体20を加熱処理する水に含有される金属化合物として、 $Mg(OH)_2$ 、 $MgCO_3$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $CaCO_3$ を用いる場合、これらの化合物のみを用いてもよいが、これらの化合物は水に対する溶解度が低いため、他の金属化合物、たとえば、 Mg 、 Ca 、 Na 等の硫酸塩、塩酸塩、硝酸塩等と併用してもよい。

積層体10のUC層またはOC層のいずれか一方が金属化合物（E）を含む場合は、UC層またはOC層形成用塗料（組成物）のポリマー成分100重量部に対して、上記金属化合物を0.2～40重量部含有することが好ましく、0.3～20重量部含有することがより好ましく、0.5～10重量部含有することがさらに好ましい。

積層体20を加熱処理する水が金属化合物（E）を含む場合には、上記金属化合物を金属イオンの濃度として3～3000ppm含有することが好ましく、10～500ppm含有することがより好ましく、20～300ppm含有することがさらに好ましく、30～200ppm含有することが最も好ましい。より具体的には、積層体1m²につき、水中に Mg および Ca が、0.008g以上含まれていることが好ましく、0.08g以上含まれていることがより好ましく、0.8g以上含まれていることがさらに好ましい。

さらに、積層体20を加熱処理する水中の2価以上の金属の対イオンとして、

炭酸イオンが、0.008 g以上含まれていることが好ましく、0.08 g以上含まれていることがより好ましく、0.8 g以上含まれていることがさらに好ましい。

5 ポリマー層3がUC層31である場合、UC層は、ガスバリア層2とプラスチック基材1との間に位置し、ガスバリア層2の密着性向上の役割を主として担う。

UC層用ポリマーとしては、ウレタン系、ポリエステル系、アクリル系、エポキシ系等種々のポリマーを用いることができ、ウレタン系のポリマーであることが好ましい。

10 ウレタン系のUC層の場合、たとえば以下のようにして、プラスチック基材1／UC層31／ガスバリア層2からなるガスバリア性積層体を得ることができる。

(i) ポリエステルポリオールやポリエーテルポリオール等のポリオール成分とポリイソシアネート成分とを含有するUC用組成物をプラスチック基材上に塗工、加熱し、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とを反応させてウレタン系のUC層を形成する。得られたUC層上に上記塗料(C)の溶液を塗工し、これを

15 加熱してUC層上にガスバリア層を形成する。

(ii) 上記(i)同様のUC用組成物をプラスチック基材上に塗工、乾燥し、ポリオール成分とポリイソシアネート成分との反応が完了していない、UC層の前駆体を得、この前駆体上に上記塗料(C)の溶液を塗工し、加熱することによって、UC層の形成とガスバリア層の形成とを一度に行う。

20

(iii) 上記(i)同様のUC用組成物をプラスチック基材上に塗工後、加熱せずに上記塗料(C)を塗工し、加熱することによって、UC層の形成とガスバリア層の形成とを一度に行う。

UC用組成物に含まれるポリイソシアネートがガスバリア層との界面領域においてPVA(A)中の水酸基とも反応し、密着性向上に寄与する他、ガスバリア層の架橋を補助し、耐水性の向上にも効果があると考えられるので、(ii)および

25 (iii)の方法が好ましい。

UC層の形成に供されるポリオール成分としては、ポリエステルポリオールが好ましく、ポリエステルポリオールとしては、多価カルボン酸もしくはそれらのジアルキルエステルまたはそれらの混合物と、グリコール類もしくはそれらの混合物とを反応させて得られるものが挙げられる。多価カルボン酸としては、たとえば5 イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族多価カルボン酸；アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸の脂肪族多価カルボン酸が挙げられる。グリコールとしては、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオールが挙げられる。

10 これらのポリエステルポリオールは、ガラス転移温度（以下、「T_g」という。）-50℃～120℃のものが好ましく、-20℃～100℃のものがより好ましく、0℃～90℃のものがさらに好ましい。ポリエステルポリオールの好適なT_gは、ガスバリア層形成用塗料（C）を塗布後加熱硬化する際の加熱硬化条件とも関係する。塗料（C）を比較的低温で加熱硬化させる場合には、比較的高T_g15 のポリエステルポリオールが好ましく、比較的高温で加熱硬化させる場合には、低温から高温まで比較的幅広いT_gのポリエステルポリオールが好適に使用できる。たとえば、180℃で塗料（C）を加熱硬化する場合には、70～90℃程度のT_gのポリエステルポリオールが好ましい。一方、200℃で塗料（C）を加熱硬化する場合には、0～90℃程度のT_gのポリエステルポリオールを使用20 することができる。

これらのポリエステルポリオールの数平均分子量は1,000～100,000（10万）のものが好ましく、3,000～50,000のものがより好ましく、10,000～40,000のものがさらに好ましい。

UC層の形成に供されるポリイソシアネートとしては、たとえば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2'25

ージフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート；テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート；上記ポリイソシアネート単量体から誘導されたイソシアヌレート、ビュレット、アロファネート等の多官能ポリイソシアネート化合物；あるいは、トリメチロールプロパン、グリセリン等の3官能以上のポリオール化合物との反応により得られる末端イソシアネート基含有の多官能ポリイソシアネート化合物等を挙げることができる。ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体である3官能イソシアヌレート体が好ましい。

ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの重量比は10:90~99:1のものが好ましく、30:70~90:10のものがより好ましく、50:50~85:15のものがさらに好ましい。

UC層の膜厚は使用する用途に応じて適宜決めることができるが、0.1~10 μm の厚みであることが好ましく、0.1~5 μm の厚みであることより好ましく、0.1~1 μm の厚みであることが特に好ましい。0.1 μm 未満の厚みでは接着性を発現することが困難となり、一方10 μm を越える厚みになると塗工等の生産工程において困難を生じやすくなる。

UC用組成物中のポリエステルポリオールとポリイソシアネートの濃度は、適

切な溶剤を用いて調節することができ、その濃度は両者を足して0.5～80重量%の範囲であることが好ましく、1～70重量%の範囲であることがより好ましい。溶液の濃度が低すぎると、必要な膜厚の塗膜を形成することが困難となり、また、乾燥時に余分な熱量を必要としてしまうので好ましくない。一方、溶液の濃度が高すぎると溶液粘度が高くなりすぎて、混合、塗工時などにおける操作性の悪化を招く恐れがある。

UC用組成物に使用できる溶剤としては、たとえば、トルエン、MEK（メチルエチルケトン）、シクロヘキサノン、ソルベントナフサ、イソホロン、キシレン、MIBK（メチルイソブチルケトン）、酢酸エチル、酢酸ブチルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

UC層には上記成分の他に、硬化促進触媒、充填剤、軟化剤、老化防止剤、安定剤、接着促進剤、レベリング剤、消泡剤、可塑剤、無機フィラー、粘着付与性樹脂、繊維類、顔料等の着色剤、可使用時間延長剤等の公知の添加剤の1種以上を使用することもできる。

次に、OC層32について説明する。OC層も上記UC層の場合と同様に、種々の材料、種々の方法で形成することができる。以下に、その一例を示す。

(i) プラスチック基材またはUC層上に塗料(C)の溶液を塗工、加熱し、PVA(A)とEMA(B)とが反応したガスバリア層2を形成した後、このガスバリア層2上にOC層形成用塗料(OC用組成物)を塗工し加熱して、OC層を形成する。

(ii) プラスチック基材またはUC層上に塗料(C)の溶液を塗工、乾燥し、PVA(A)とEMA(B)との反応が完了はしていないフィルム状の塗料層(ガスバリア層)を得、次いでこの塗料層上にOC用組成物を塗工して加熱し、PVA(A)とEMA(B)との反応およびOC層の形成を同時に行う。

(iii) プラスチック基材またはUC層上に塗料(C)の溶液を塗工し、乾燥せずにOC用組成物を塗工して加熱し、PVA(A)とEMA(B)との反応および

OC層の形成を同時に行う。

OC層の膜厚は、上記UC層と同様に、0.1～10 μm の厚みであることが好ましく、0.1～5 μm の厚みであるとより好ましく、0.1～2.5 μm の厚みであることが特に好ましい。

5

(4) 積層体の水存在下での加熱処理（水熱処理）

以上のようにして得られた積層体を、第一の本発明では水の存在下に加熱処理し、第二の本発明の場合は、金属化合物（E）を含有する水（金属化合物（E）含有水）の存在下に加熱処理する。これにより、どちらの場合も、飛躍的にガスバリア性の向上したガスバリア性積層体を得ることができる。第一の本発明において、積層体10を金属化合物（E）含有水の存在下に加熱処理することもできる。以下の説明において、水の存在下での加熱処理を「水熱処理」ともいう。

ガスバリア層中に金属化合物（E）を導入する方法としては、金属化合物（E）を含有するガスバリア層形成用塗料を用いてガスバリア層を形成する方法もあるが、本発明は、ガスバリア層を形成した後に、外部からガスバリア層中に金属化合物（E）を導入するという方法を利用するものである。つまり、第一の本発明は、ガスバリア層に隣接するポリマー層中の金属化合物（E）を利用するものであり、第二の本発明は、処理水中の金属化合物（E）を利用するものである。したがって本発明では、ガスバリア層形成用塗料（C）は金属化合物（E）を含有する必要はないが、金属化合物（E）を含有するものであっても構わない。

これまで、塗料を塗布した後に加熱することによって、PVA中の水酸基とポリアクリル酸中等のCOOHとを十分にエステル化反応させたり、上記官能基と金属とを架橋反応させたりするためには、より高温またはより長時間の加熱を行う必要があると考えられていた。しかし、熱による各種架橋構造の導入で高湿度下におけるガスバリア性を向上させるには、プラスチック基材自体および形成されつつあるガスバリア層の耐熱性等の観点からも、現実的には限界があり、加熱条件をより高温・長時間にしても、ある一定の値以上には酸素透過度は小さくな

25

らず、むしろ大きくなってしまいうという逆転現象が生じていた。

これに対し、なぜガスバリア性が向上するのかその詳細な機構はまだ不明ではあるが、上述したように、塗料（C）を加熱処理してなるガスバリア層に、水の存在下に加熱しつつ金属化合物（E）を導入することによって、プラスチック基
5 材自体およびガスバリア層の熱劣化を伴うことなく、従来よりもはるかにガスバリア性に優れたガスバリア性積層体を得ることができる。ガスバリア性積層体を水熱処理することによって、金属化合物（E）がポリマー層から隣接するガスバリア層中に移行したり、水中からガスバリア層中に移行したりして、PVA（A）とPVA（A）とを、PVA（A）とEMA（B）とを、EMA（B）とEMA
10 （B）とを、それぞれ架橋させることによって密な構造を形成し、その結果、高湿度下における酸素ガスバリア性が向上し得たものと考えられる。そこで、本発明では、金属化合物（E）を金属架橋剤または単に架橋剤ということもある。

金属化合物（E）は、ガスバリア層の厚さ方向に均一に移行して架橋に寄与することが好ましいが、濃度分布があってもかまわない。

15 なお、UC層およびOC層は、それ自体が高湿度下における酸素ガスバリア性を向上させる機能を担うものではない。

ガスバリア性積層体（積層体）10および20を水で処理する方法としては、下記に示すような方法が種々挙げられ、これらの方法を組み合わせてもよい。

- 20 (i) 積層体を水（湯）に浸漬する。
- (ii) 積層体に水（湯）を霧状、シャワー状にして吹き付ける。
- (iii) 積層体を高湿度下におく。
- (iv) 積層体を水蒸気にさらす。水蒸気を吹き付けつつ、熱ロールで加熱してもよい。

上記いずれの方法も、水がより作用し易いように、ガスバリア性積層体を加熱
25 したり、環境温度を高くしたり、必要に応じて加圧したり、減圧したりすればよい。積層体20の処理には、金属化合物（E）を含有する水を用いればよく、身近にある水道水を用いることもできる。また、積層体10の処理に水道水を用い

することもできる。

処理に使用する水の温度や環境温度（すなわち加熱処理温度）は90℃以上であることが好ましく、95℃以上であることより好ましく、100～140℃であることがより好ましく、110～130℃であることが最も好ましい。また、
5 処理時間は、1分以上であることが好ましく、10分以上であるとさらに好ましく、20分以上であることが最も好ましい。水の温度や環境温度はより高く、処理時間はより長い方が好ましいが、生産性、経済性、省エネルギー等の観点から、温度は高くても140℃程度、時間は長くても1時間程度が現実的である。

このように、ガスバリア性積層体を水熱処理することによって、金属化合物(E)
10 に由来する架橋構造の形成以外に、ガスバリア層自体に何らかの変化が生じている可能性も考えられ、ガスバリア性が飛躍的に向上する。

処理条件によっても異なるので一概には言えないが、水熱処理することによって、高湿度下における酸素透過度を処理前のレベルの1/2、1～1/6程度にまで小さくし、酸素ガスバリア性を向上させることができる。

たとえば、25℃、80%相対湿度の条件下で測定した酸素透過度が、処理前
15 は25cc・μm/m²・24h・atm程度だったものが、水熱処理によって、0.4cc・μm/m²・24h・atm程度にまで低下させることができる。

食品を収容する容器（包装材）のうち、食品を容器（＝包装材）に収容した後、加圧下に水蒸気でレトルト処理（殺菌処理）する必要がある場合には、このレトルト処理を利用して包装材を構成するガスバリア層の性能を向上させることもできる。すなわち、ガスバリア性積層体10および20を作製し、所定の水熱処理を行わずにこれを用いて食品包装容器を形成し、食品を収容した後、加圧下に水蒸気で120℃、30分間程度レトルト処理（殺菌処理）することによって、食品包装容器を構成していたガスバリア性積層体10および20に水熱処理が行われ、そのガスバリア性を向上させることができる。このような場合、処理水の
25 ことを「レトルト水」ともいう。

ガスバリア性積層体を上記のような食品の包装材として用いる場合、そのプラ

スチック基材側が食品側（内側）となり、ガスバリア層側が外側となっていることが好ましい。

5 以上述べてきたように、本発明によれば、構造中に塩素を含まない水溶性のポリマーを用いて、高湿度下で従来よりも高い酸素ガスバリア性を有するガスバリア性積層体を、従来よりも温和な条件で得ることができる。つまり、本発明では、これまでのバリア性低下の大きな原因になると考えられていた水分を逆に利用することによって、驚くべきことにガスバリア性を飛躍的に向上させることができる。そしてPVA（A）とEMA（B）を含有する塗料組成物から加熱によって
10 形成されたガスバリア層中に外部から2価以上の金属の金属化合物を導入することによって、ガスバリア性をより向上させることができる。

実施例

以下に実施例および比較例を挙げて、本発明について具体的に説明するが、本
15 発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

ガスバリア層の酸素透過度（ P_{film} ）およびガスバリア性積層体の酸素透過度（ P_{total} ）は、以下のようにして求めた。得られた積層フィルム（＝ガスバリア性積層体）を25℃、80％RHの雰囲気下に放置した後、Modern Control社製の酸素透過試験器「OX-TRAN TWIN」を用いて、25℃、
20 80％RHにおける酸素透過度（ P_{total} ）を測定した。測定には、25℃、80％RHに加湿した酸素ガスおよび窒素ガス（キャリアーガス）を用いた。プラスチック基材の酸素透過度（ P_{PET} ）も同様にして測定した。ガスバリア層の酸素透過度（ P_{film} ）は、以下の計算式により求めた。

$$1/P_{total} = 1/P_{film} + 1/P_{PET}$$

25 ただし、

P_{total} （測定値）：ガスバリア層形成用塗料（C）から形成されたフィルム層（＝ガスバリア層）とPETフィルム（＝プラスチック基材）とからなる積層フ

ィルム（＝ガスバリア性積層体）の酸素透過度。UC層を有する場合には、フィルム層とUC層とプラスチック基材とからなる積層フィルムの酸素透過度。

P_{film} （計算値）：塗料（C）から形成されたフィルム層の酸素透過度。

5 P_{PET} （測定値）：プラスチック基材（PET）の酸素透過度。UC層を有する場合には、UC層およびプラスチック基材の酸素透過度。

<実施例1><比較例1>

ポリエステル（東洋紡（株）製「パイロン200」（ T_g 67℃）、 $M_n = 17000$ ）を酢酸エチル／MEK混合溶媒に溶解したものに、酸化マグネシウムを
10 ポリエステル100重量部に対して5重量部添加し、ビーズミルを用いて分散した。この溶液に、ポリイソシアネート（住友化学（株）製「スミジュール3300」）を、ポリエステルとポリイソシアネートの重量比が60：40になるように加え、混合溶液を得た。この混合溶液にジブチルすずラウレート1重量％MEK溶液、MEKおよび酢酸エチルを混合し、固形分約14重量％のプライマー組成物（＝UC用組成物）を得た。
15

PVA（クラレ（株）製「ポパール124」；ポリビニルケン化度98～99％、平均重合度約2400）を熱水に溶解後、室温に冷却することにより、PVA水溶液を得た。別途、EMA（重量平均分子量100,000）水溶液を調整した。

20 PVAとEMAの重量比が表1に示すようになるように、上記PVA水溶液とEMA水溶液とを混合し、固形分10重量％の混合液（＝ガスバリア層形成用塗料）を得た。

2軸延伸ポリエステルフィルム（PET、厚み12 μ m）上に、上記UC用組成物をバーコーターNo. 4を用いて塗工し、電気オーブンで80℃／30秒の条件で乾燥して厚さ0.5 μ mの皮膜（＝UC層）を形成した。得られたUC層
25 上に上記ガスバリア層形成用塗料をバーコーターNo. 6を用いて塗工し、電気オーブンで80℃／2分間乾燥した後、電気オーブンで200℃／2分間の乾燥および熱処理を行って厚さ2 μ mの皮膜（＝ガスバリア層）を形成し、積層フィ

ルム (=未処理積層フィルム) を得た (比較例 1)。

比較例 1 で得た未処理積層フィルムを、オートクレーブを用いて熱水中 (120℃、1.2 kgf/cm²) で30分間処理し、積層フィルム (=処理積層フィルム) を得た (実施例 1)。

5 得られた各積層フィルムとフィルム層の酸素透過度を測定した。

<実施例 2～4><比較例 2～4>

10 上記実施例 1 および比較例 1 と同様にして、PVAとEMAの重量比が表 1 に示す値となるように固形分 10 重量%のガスバリア層形成用塗料を調製し、未処理積層フィルム (比較例 2～4) および処理積層フィルム (実施例 2～4) を作製し、酸素透過度の測定を行った。

<比較例 5>

15 ポリエステル (パイロン 200) を酢酸エチル/MEK混合溶媒に溶解したものに、ポリイソシアネート (スミジュール 3300) を、ポリエステルとポリイソシアネートの重量比が 60 : 40 になるように加えて混合溶液を得た。この混合溶液にジブチルすずラウレート 1 重量%MEK溶液、MEKおよび酢酸エチルを混合し、酸化マグネシウムを含まない固形分約 14 重量%のプライマー組成物 (=UC用組成物) を得た。

20 このUC用組成物を用いた以外は比較例 1 と同様にして、未処理積層フィルムを作製し、酸素透過度の測定を行った。

<実施例 5>

25 PVAとEMAの重量比が表 1 に示す値となるようにする他は実施例 1 と同様にして、固形分 10 重量%のガスバリア層形成用塗料を調製した。

比較例 5 のUC用組成物および上記ガスバリア層形成用塗料を用いるようにする他は実施例 1 と同様にして、UC層の形成およびガスバリア層の形成を行って、

積層フィルム（未処理）を得た。

次いで、得られた未処理積層フィルムを、オートクレーブを用いて100 ppm水酸化マグネシウム水溶液中（120℃、1.2 kgf/cm²）で30分間処理し、処理積層フィルムを得た。

5 得られた積層フィルムおよびフィルム層の酸素透過度を測定した。

<実施例6～15><比較例6>

未処理積層フィルムの水熱処理条件を、それぞれ、

100 ppm炭酸マグネシウム水溶液中（120℃、1.2 kgf/cm²）3
10 0分間（実施例6）；

100 ppm水酸化カルシウム水溶液中（120℃、1.2 kgf/cm²）3
0分間（実施例7）；

100 ppm炭酸カルシウム水溶液中（120℃、1.2 kgf/cm²）30
分間（実施例8）；

15 100 ppm塩化マグネシウム水溶液中（120℃、1.2 kgf/cm²）3
0分間（実施例9）；

30 ppm水酸化マグネシウム水溶液中（120℃、1.2 kgf/cm²）3
0分間（実施例10）；

20 30 ppm炭酸マグネシウム水溶液中（120℃、1.2 kgf/cm²）30
分間（実施例11）；

30 ppm水酸化カルシウム水溶液中（120℃、1.2 kgf/cm²）30
分間（実施例12）；

30 ppm炭酸カルシウム水溶液中（120℃、1.2 kgf/cm²）30分
間（実施例13）；

25 塩素イオン30 ppm、硫酸イオン40 ppm、硝酸イオン11.6 ppm炭
酸イオン25.7 ppm、マグネシウムイオン5.1 ppm、カルシウムイオン
21 ppm、ナトリウムイオン27 ppmを含有する水溶液中（120℃、1.

2 kg f / cm²) 30分間処理 (実施例 14);

塩素イオン 3.8 ppm、硫酸イオン 5.0 ppm、硝酸イオン 1.5 ppm、
炭酸イオン 3.2 ppm、マグネシウムイオン 0.6 ppm、カルシウムイオン
2.6 ppm、ナトリウムイオン 3.4 ppm を含有する水溶液中 (120℃、
5 1.2 kg f / cm²) で 30分間 (実施例 15);

イオン交換水中 (120℃、1.2 kg f / cm²) 30分間 (比較例 6);
とする以外は実施例 5 と同様にして処理積層フィルムを得て、得られた積層フ
ィルムおよびフィルム層の酸素透過度の測定を行った。

10 以上の各実施例および比較例で測定された酸素透過度の値を表 1 に示す。表 1
において、

(1) 水熱処理後 / 水熱処理前 = 水熱処理後の処理積層フィルムの P_{film} / 水
熱処理前の未処理積層フィルムの P_{film} ;

(2) 水熱処理後 / 水熱処理前 (%) = (水熱処理後の P_{film} / 水熱処理前の
 P_{film}) $\times 100$;

15 (3) 水熱処理変化率 (%) = ((水熱処理後 P_{film} - 水熱処理前の P_{film})
/ 水熱処理前の P_{film}) $\times 100$;

であり、比較例 1 における上記 (1)、(2)、(3) は、比較例 1 の P_{total} を 5
0 として求めた値であり、実施例 5 ~ 15 および比較例 6 における上記 (1)、
(2)、(3) は、比較例 5 を水熱処理前として求めた値である。

20

本願の開示は、2003 年 4 月 9 日に出願された特願 2003-105897
号および 2003 年 8 月 8 日に出願された特願 2003-289705 号に記載
の主題と関連しており、それらの開示内容は引用によりここに援用される。

既に述べられたもの以外に、本発明の新規かつ有利な特徴から外れることなく、
25 上記の実施形態に様々な修正や変更を加えてもよいことに注意すべきである。従
って、そのような全ての修正や変更は、添付の請求の範囲に含まれることが意図
されている。

表1

	UC層 金属化合物種／ 対ポリマ-成分(重量%)	ガスバリア層形成用塗料 PVA/EMA 重量比	水熱処理			P total (cc/m ² ・24h・atm)	P film (cc/m ² ・24h・atm)	(1)水熱処理後／ 水熱処理前	(2)水熱処理後／ 水熱処理前 (%)	(3)水熱処理 変化率 (%)
			金属化合物種／ 含有量(ppm)	温度 (°C)	時間 (分)					
比較例1	MgO (5%)	10/90	なし	なし	なし	>50	100.00	1/20.4	4.93	-95.07
実施例1			—	120	30	4.70	4.93			
比較例2		30/70	なし	なし	なし	20.00	25.00	1/62.5	1.61	-98.39
実施例2			—	120	30	0.40	0.40			
比較例3		40/60	なし	なし	なし	15.40	18.20	1/26.0	3.87	-96.13
実施例3			—	120	30	0.70	0.70			
比較例4		70/30	なし	なし	なし	1.90	1.94	1/2.11	46.89	-53.11
実施例4			—	120	30	0.90	0.91			
比較例5			なし	なし	なし	13.00	14.94			
実施例5		30/70	Mg(OH) ₂ ／ 100ppm	120	30	0.35	0.35	1/42.7	2.35	-97.65
実施例6			MgCO ₃ ／ 100ppm	120	30	0.48	0.48	1/31.1	3.23	-96.77
実施例7			Ca(OH) ₂ ／ 100ppm	120	30	0.55	0.55	1/27.2	3.70	-96.30
実施例8			CaCO ₃ ／ 100ppm	120	30	0.51	0.51	1/29.3	3.43	-96.57
実施例9			MgCl ₂ ／ 30ppm	120	30	3.60	3.61	1/4.14	24.16	-75.84
実施例10			Mg(OH) ₂ ／ 30ppm	120	30	0.37	0.37	1/40.4	2.48	-97.52
実施例11			MgCO ₃ ／ 30ppm	120	30	0.49	0.49	1/30.5	3.28	-96.72
実施例12			Ca(OH) ₂ ／ 30ppm	120	30	0.57	0.57	1/26.2	3.82	-96.18
実施例13			CaCO ₃ ／ 30ppm	120	30	0.54	0.54	1/27.7	3.61	-96.39
実施例14			本文中記載	120	30	0.29	0.29	1/51.5	1.94	-98.06
実施例15			本文中記載	120	30	0.33	0.33	1/45.3	2.21	-97.79
比較例6			なし	120	30	20.00	25.00	1/0.6	7575.76	+67.31

(注) 上記いずれの実施例および比較例においても、塗料(C)の加熱処理は200°C/2分間行われ、得られたガスバリア層の膜厚は2μmであった。

請 求 の 範 囲

1. プラスチック基材と、ポリビニルアルコールとエチレン-マレイン酸共
重合体とを含有するガスバリア層形成用塗料から形成されるガスバリア層と、
5 価以上の金属の金属化合物を含有するポリマー層とを含み、前記ポリマー層が前
記ガスバリア層の少なくとも一方の面に積層されてなる積層体を作製すること、
および、得られた積層体を水の存在下で加熱処理することを含むガスバリア性積
層体の製造方法。
2. 前記ポリマー層が、プラスチック基材とガスバリア層との間に位置する
10 アンダーコート層である請求項1記載のガスバリア性積層体の製造方法。
3. プラスチック基材上に直に、またはアンダーコート層を介してプラスチ
ック基材上に、ポリビニルアルコールとエチレン-マレイン酸共重合体とを含有
するガスバリア層形成用塗料を塗布して加熱処理すること、および、得られた積
層体を、2価以上の金属の金属化合物を含有する水の存在下で加熱処理すること
15 を含むガスバリア性積層体の製造方法。
4. 前記アンダーコート層が、ガラス転移温度が0℃以上のポリエステルポ
リオールと、ポリイソシアネートとから形成される請求項2または3記載のガス
バリア性積層体の製造方法。
5. 前記金属化合物が、水酸基またはカルボキシル基と反応し得るものであ
20 る請求項1～4のいずれか1項記載のガスバリア性積層体の製造方法。
6. 前記金属化合物が、2価以上の金属の水酸化物、炭酸塩、酢酸塩および
リン酸塩からなる群から選ばれる一種以上を含有する請求項1～5のいずれか1
項記載のガスバリア性積層体の製造方法。
7. 前記金属化合物が、2価以上の金属の水酸化物および炭酸塩のうちの一
25 種以上を含有する請求項6記載のガスバリア性積層体の製造方法。
8. 前記2価以上の金属が、Mgおよび/またはCaである請求項1～7の
いずれか1項記載のガスバリア性積層体の製造方法。

9. 前記ガスバリア層形成用塗料におけるポリビニルアルコールとエチレン-マレイン酸共重合体との重量比が90:10~10:90である請求項1~8のいずれか1項記載のガスバリア性積層体の製造方法。

10. 前記水の存在下での加熱処理が90℃以上で行われる請求項1~9のい
5 ずれか1項記載のガスバリア性積層体の製造方法。

1/1

FIG.1

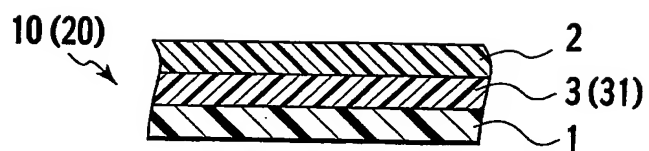


FIG.2

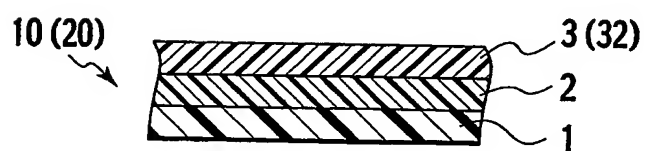


FIG.3

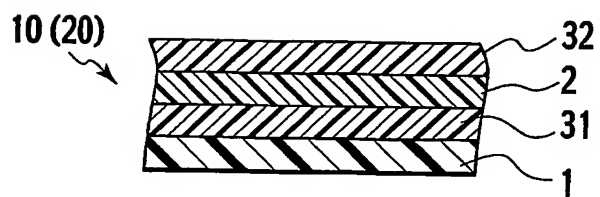
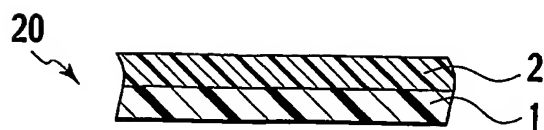


FIG.4



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B32B27/28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B32B1/00-35/00, C08J3/24-3/28, C08J7/00-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, A	J P 2004-35832 A (東洋インキ製造株式会社) 2004.02.05 (ファミリーなし)	1-10
E, A	J P 2004-136281 A (東洋インキ製造株式会社) 2004.05.13 (ファミリーなし)	1-10
E, A	J P 2004-137495 A (東洋インキ製造株式会社) 2004.05.13 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.07.2004

国際調査報告の発送日

20.7.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号。

特許庁審査官 (権限のある職員)

川端 康之

4 S

9156

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2001-323204 A (ユニチカ株式会社) 2001. 11. 22 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 2001-335736 A (ユニチカ株式会社) 2001. 12. 04 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 2003-49035 A (三井・デュポンポリケミカル株 式会社) 2003. 02. 21 (ファミリーなし)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

onal Application No

JS2004/014640

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 A61B17/68 A61B17/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 A61B F16B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 266 246 A (JESSE SHIRLEY & SON LIMITED) 27 October 1993 (1993-10-27)	1-5,7, 9-12,24, 26-30, 32-39
Y	figures 6,9	31,40, 41,43
X	EP 0 610 575 A (VRESPIA GIUSEPPE) 17 August 1994 (1994-08-17) column 2, line 44 - column 3, line 35; figure 1	40,44
Y	US 5 713 904 A (RALPH JAMES D ET AL) 3 February 1998 (1998-02-03) figure 12	31
	----- --/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 October 2004

Date of mailing of the international search report

04/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Herberhold, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
JS2004/014640

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 089 298 A (BUCZ JEAN) 21 September 1983 (1983-09-21) figure 4 -----	40, 41, 43
X	DE 89 08 858 U (ETERNIT AG, BERLIN) 14 December 1989 (1989-12-14) the whole document -----	1, 2, 8-10, 26-30, 34-39
X	CH 645 168 A (KUNCKEL JOHANN) 14 September 1984 (1984-09-14) the whole document -----	1, 26, 35
P, X	WO 03/047440 A (UNIV DUNDEE ; ALLCOCK PAUL (GB); DREW TIM (GB); ROWLEY DAVID (GB)) 12 June 2003 (2003-06-12) page 11, line 15 - page 16, line 1; figure 17 -----	1, 2, 7, 23, 26, 27, 29, 30
P, X	WO 2004/006792 A (SDGI HOLDINGS INC) 22 January 2004 (2004-01-22) figure 2 -----	40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

onal Application No

US2004/014640

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2266246	A	27-10-1993	NONE	
EP 0610575	A	17-08-1994	IT 1263895 B CA 2102933 A1 EP 0610575 A2	05-09-1996 12-08-1994 17-08-1994
US 5713904	A	03-02-1998	NONE	
EP 0089298	A	21-09-1983	FR 2523228 A1 AT 21733 T DE 3365538 D1 EP 0089298 A1	16-09-1983 15-09-1986 02-10-1986 21-09-1983
DE 8908858	U	14-12-1989	DE 8908858 U1	14-12-1989
CH 645168	A	14-09-1984	CH 645168 A5	14-09-1984
WO 03047440	A	12-06-2003	EP 1450706 A2 WO 03047440 A2	01-09-2004 12-06-2003
WO 2004006792	A	22-01-2004	US 2004015169 A1 WO 2004006792 A1	22-01-2004 22-01-2004